

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 février 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/017010 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 11/08, 3/16 // C08L 27:06

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2004/051480

(22) Date de dépôt international : 14 juillet 2004 (14.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/08690. 15 juillet 2003 (15.07.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FASSIAU, Eric [BE/BE]; Avenue de Versailles, 236, B-1120 Bruxelles (BE). GEETS, Denis [BE/BE]; Avenue des Bégonias, 24, B-1950 Kraainem (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING A POLYMER IN SOLUTION

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION D'UN POLYMER EN SOLUTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for recovering at least one polymer in solution in a solvent by means of precipitation using a non-solvent liquid. According to said method, the precipitation takes place in a precipitation medium containing two dispersants, one of said dispersants [dispersant (I)] having a higher affinity for the non-solvent and the other [dispersant (II)] having a higher affinity for the solvent.

(57) Abrégé : Procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide non solvant, selon lequel la précipitation a lieu dans un milieu de précipitation comprenant deux agents dispersants dont un [agent dispersant (I)] a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre [agent dispersant (II)], une affinité plus grande pour le solvant.

**WO 2005/017010 A1**

Procédé de récupération d'un polymère en solution

La présente invention concerne un procédé de récupération d'un polymère en solution.

Les polymères sont abondamment utilisés sous des formes diverses, principalement à l'état solide. Toutefois, il arrive souvent qu'à un moment donné 5 de leur existence, ils soient en solution dans un solvant dont il faut alors les extraire. On est par exemple confronté à des solutions de polymère à la fin de certains procédés de polymérisation (dits "en solution"), au cours de certains procédés de recyclage, lors du nettoyage de certaines installations de fabrication 10 d'objets ou de peintures à base de polymères... La récupération de ces polymères en solution se fait généralement par précipitation avec un non solvant. En vue d'obtenir un polymère sous une forme finement divisée et avec une granulométrie aussi fine et régulière que possible, il est connu d'effectuer ladite précipitation en présence d'un agent dispersant.

Ainsi, la demande de brevet WO 01/70865 au nom de SOLVAY décrit un 15 procédé de recyclage d'une matière plastique par mise en solution et précipitation en présence d'un agent dispersant qui est un agent tensioactif tel que la bentonite, l'alcool polyvinyle, les éthers de cellulose...

Toutefois, la demanderesse a constaté que certains de ces agents avaient une influence négative sur le PSA (poids spécifique apparent) des particules de 20 polymère obtenues et leur conféraient en fait un caractère poreux. En outre, l'effet de certains de ces agents peut être fortement réduit en présence de plastifiant. La demanderesse a alors trouvé que, de manière surprenante, le fait de recourir à au moins deux agents dispersants ayant un degré d'affinité (c.à.d. une solubilité et/ou une miscibilité) différent vis-à-vis du non solvant et du solvant permettait 25 d'atténuer ces phénomènes et d'obtenir des particules présentant un rapport PSA/taille élevé. Un autre avantage surprenant du recours à un système binaire d'agents dispersants est qu'il permet de traiter des solutions plus concentrées en polymère et également, de réduire les quantités (débits) de non solvant à ajouter pour éviter l'agglomération des particules de polymère précipité.

30 La présente invention concerne dès lors un procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide non solvant, selon lequel la précipitation a lieu dans un milieu de

- 2 -

précipitation comprenant deux agents dispersants dont un (agent dispersant (I)) a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre (agent dispersant (II)), une affinité plus grande pour le solvant.

Le polymère dont la récupération est visée par le procédé selon la présente invention peut être de toute nature. Il peut s'agir d'une résine thermoplastique ou d'un élastomère, mais en tout cas d'une résine que l'on peut dissoudre dans un solvant et qui donc, n'est pas ou peu réticulée. Il peut s'agir d'une résine non usagée (ou vierge), qui n'a subi aucune mise en forme par fusion excepté une éventuelle granulation, ou d'une résine usagée (déchets de production ou résine recyclée). Il peut s'agir d'un polymère apolaire, tel qu'une polyoléfine et un particulier, un polymère de l'éthylène (PE) ou du propylène (PP). Il peut également s'agir d'un polymère polaire tel qu'un polymère halogénée et en particulier, un polymère du chlorure de vinyle (PVC), du chlorure de vinylidène (PVDC), du fluorure de vinylidène (PVDF) ... ; ou d'EVOH (copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique). Il peut également s'agir d'un mélange d'au moins deux tels polymères de même nature ou de nature différente. De bons résultats ont été obtenus avec les polymères polaires, halogénés en particulier et tout particulièrement, avec le PVC. Par PVC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50% en poids de chlorure de vinyle.

Le polymère qui a été dissous dans le solvant peut contenir un ou plusieurs additifs usuels tels que plastifiant(s), stabilisant(s), charge(s), pigment(s)... On appelle généralement « compound » de type de mélange à base de polymère(s) et d'additif(s). Un avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet de récupérer ces additifs c.à.d. de les co-précipiter avec le polymère. Ainsi par exemple, dans le cas où le polymère est le PVC, il peut s'agir de PVC « souple » c.à.d. contenant un ou plusieurs plastifiants généralement à raison de 75% ou moins, voire 70% ou moins, voire même 65% ou moins. Les plastifiants du PVC sont en général des esters organiques tels que les phtalates, adipates, trimellitates..., les phtalates et en particulier, le DOP (di-octyl-phtalate), étant les plus utilisés. Le procédé selon l'invention donne de bons résultats dans le cas des polymères (et en particulier, du PVC) plastifiés.

Le solvant (substance capable de dissoudre le polymère) est de préférence choisi parmi les liquides ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers", D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p.IV-337 à

- 3 -

IV-359) voisin de celui du polymère à dissoudre et/ou présentant des interactions fortes avec celui-ci (liens hydrogènes par exemple). Le terme « voisin » équivaut généralement à « ne s'écartant pas de plus de 6 unités ». Il s'agit en général d'un solvant organique, de préférence polaire tel que la MEK (méthyl éthyl cétone),  
5 qui donne de bons résultats avec de nombreux polymères et en particulier, avec les polymères halogénés tels que le PVC. Quant au non solvant, il est de préférence choisi comme ayant un paramètre de solubilité différent de celui du polymère à dissoudre et ne présentant pas d'interactions fortes avec ceux-ci. Le terme « différent » équivaut généralement à s'écartant de plus de 6 unités. Il est  
10 entendu que par solvant et non solvant, on entend aussi bien des substances simples que des mélanges de substances. Les liquides inorganiques sont des non solvants qui conviennent bien, l'eau étant généralement le non solvant préféré (dans le cas des polymères non hydrosolubles bien évidemment) compte tenu des préoccupations environnementales et économiques généralement impliquées  
15 dans les procédés industriels. En outre, l'eau présente l'avantage de constituer un azéotrope avec certains solvants polaires tels que la MEK ce qui permet de faciliter l'élimination du solvant par distillation azéotropique.

Les solutions que l'on peut traiter par le procédé selon la présente invention ont une concentration en polymère telle que leur viscosité ne perturbe pas le bon déroulement du procédé (il faut notamment que le non solvant puisse progressivement être mélangé et/ou dispersé dans le milieu de précipitation pour que les deux puissent interagir et que la précipitation puisse effectivement avoir lieu). La présence des agents dispersants dans le milieu de précipitation permet généralement de travailler avec des solutions plus concentrées en polymère (ou de manière plus générale : en compound). Ainsi, on peut travailler avec des teneurs en polymère (compound) supérieures ou égales à 100 g par litre de solvant, voire à 200 g/l et parfois même, à 300 g/l. Toutefois, cette teneur ne dépasse généralement pas 500 g/l, voire 400 g/l.  
20  
25

Selon l'invention, on ajoute à la solution de polymère, un fluide non solvant en une quantité suffisante pour provoquer la précipitation complète du polymère sous forme de particules. Il n'est pas nuisible que le non solvant injecté contienne éventuellement une concentration minoritaire (en poids) de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où (comme il sera exposé ci-après pour les procédés de recyclage notamment), une éventuelle étape ultérieure du procédé peut précisément fournir une telle source de non solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière.  
30  
35

- 4 -

Dans le procédé selon l'invention, la morphologie des particules de polymère obtenues sera également fonction des conditions d'ajout du non solvant : vitesse (débit) d'ajout, agitation, pression, température... Un moyen permettant de réduire la taille des particules de polymère est d'ajouter le non solvant de manière progressive dans le solvant contenant le polymère dissous, avec un débit optimisé et d'appliquer à l'ensemble, un taux de cisaillement également optimisé en fonction de la taille de particules souhaitée.

Généralement, le solvant et le non solvant sont des fluides qui présentent une miscibilité sur une certaine gamme de concentrations seulement. En effet, comme expliqué précédemment, il est préférable que le non solvant puisse interagir avec les molécules de solvant et/ou de polymère pour provoquer la précipitation et donc, soit au moins légèrement compatible (miscible) avec le solvant à faible concentration (donc, au début de son ajout dans la solution de polymère). Par ailleurs, solvant et non solvant sont souvent des liquides ayant une structure chimique fort différente (pour être respectivement compatible et incompatible avec le polymère) et de ce fait, leur miscibilité est rarement totale. Aussi, généralement, au cours d'une introduction progressive de non solvant dans la solution de polymère, on assiste d'abord à une séparation de phases c.à.d. qu'à un moment donné, on passe d'un milieu monophasique constitué d'une phase riche en solvant contenant le polymère dissous et un peu de non solvant, à un milieu biphasique constitué d'une part, d'une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et d'autre part, d'une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant. Ensuite, après ajout d'une quantité donnée de non solvant (déterminée par le diagramme de phases entre solvant et non solvant), on assiste généralement à une inversion de phases, c.à.d. que la phase continue (majoritaire) devient alors la phase riche en non solvant et que la phase dispersée est alors constituée de gouttes de phase riche en solvant contenant le polymère dissous.

Avec certains polymères tels que les polymères halogénés et le PVC en particulier (et tout particulièrement en utilisant respectivement la MEK et l'eau comme solvant et non solvant), la demanderesse a constaté que bien que la précipitation du polymère démarre avant cette inversion de phases, la morphologie des particules de polymère obtenues est en fait essentiellement indépendante des étapes antérieures à cette inversion et est par contre principalement dépendante des conditions opératoires pendant et après l'inversion de phases.

Un événement important dans le procédé selon l'invention est donc l'inversion de phases. Selon une variante préférée de la présente invention, la

composition à l'inversion de phases est approchée par ajout de non solvant sous forme liquide. En effet, l'injection de vapeur n'a en fait une influence positive sur la morphologie des particules de polymères que pendant ou après l'inversion de phases et il est donc inutile que le non solvant soit sous forme de vapeur avant ce stade. Selon cette variante, le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité ( $Q'$ ) non nulle mais inférieure à la quantité ( $Q$ ) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de vapeur. La quantité ( $Q$ ), qui dépend de la nature du solvant et du non solvant, de la température, de la pression et dans certains cas, de la quantité de polymère dissous, se détermine aisément de manière expérimentale. Il suffit d'introduire progressivement du non solvant sous forme liquide dans la solution jusqu'à observation de l'inversion de phases (aisément identifiable pour l'homme du métier) et de mesurer la quantité de non solvant ajoutée à ce moment là, qui est la quantité  $Q$ . De bons résultats ont été obtenus avec une quantité  $Q'$  supérieure ou égale à 50% (en volume) de la quantité  $Q$ , voire supérieure ou égale à 70%, voire même à 90%. A noter que par « milieu de précipitation », on entend désigner le milieu dans lequel le polymère précipite et qui contient au départ uniquement le polymère et le solvant, et par la suite, au fur et à mesure de leur introduction, les agents dispersants, le non solvant, les additifs...  
20

Selon l'invention, la précipitation doit avoir lieu en présence de deux agents dispersants différents et de manière préférée, le moment d'introduction des ces agents dispersants est optimisé en fonction du déroulement de la précipitation. Par « agent dispersant », on entend désigner une substance qui favorise la dispersion d'une phase discrète (qui peut être formée soit de gouttelettes de liquide, soit de particules solides) dans une autre phase, continue. Cette substance agit généralement à l'interface entre les deux phases et elle prévient l'agglomération de la phase discrète (c.à.d. qu'elle favorise l'obtention d'une dispersion fine et régulière).  
25

Ainsi, dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, l'agent de dispersion ayant l'affinité la plus élevée vis-à-vis du non solvant ( $I$ ) est principalement ajouté au milieu de précipitation avant l'inversion de phases de manière à être présent durant cette dernière. Par « principalement », on entend en une fraction pondérale majoritaire (par rapport à la quantité totale de l'agent dispersant ( $I$ ) ajoutée durant le procédé), c.à.d. supérieure à 50%, mais qui peut être supérieure ou égale à 70%, voire à 90% en poids. De manière particulièrement  
30  
35

- 6 -

préférée, la totalité de l'agent dispersant (I) sera ajoutée au milieu de précipitation avant l'inversion de phases.

De même, selon une autre variante avantageuse du procédé selon l'invention, l'agent dispersant ayant l'affinité la plus élevée vis-à-vis du solvant est principalement ajouté au milieu de précipitation après l'inversion de phases, le terme « principalement » étant défini comme précédemment. La demanderesse a en effet constaté que le fait qu'il soit présent en des quantités trop importantes avant et lors de l'inversion de phases augmentait la porosité (et donc, dégradait le PSA) des particules de polymère.

Le fait d'optimiser la nature et le moment d'introduction des agents dispersants permet d'optimiser la morphologie des particules et donc d'obtenir une poudre compacte de petites particules

De bons résultats ont été obtenus en ajoutant la totalité de l'agent dispersant (I) et une fraction pondérale minoritaire (par exemple supérieure ou égale à 10%, voire à 15% ou mieux, à 20%, mais inférieure à 50%, voire à 40% ou mieux, à 30%) de l'agent dispersant (II) après dissolution du polymère et avant ajout du non solvant, et le reste de l'agent dispersant (II) après inversion de phases.

L'agent dispersant (I) décrit ci-dessus est généralement utilisé en une quantité au moins égale à celle de l'agent dispersant (II), voire supérieure à celle-ci d'un facteur supérieur ou égal à 2, voire à 3. La teneur en agent dispersant (I) est généralement supérieure ou égale à 0.01% en poids par rapport au poids de polymère, de préférence supérieure ou égale à 0.05%, ou mieux, supérieure ou égale à 0.1%. La teneur en agent dispersant (I) est généralement inférieure ou égale à 5%, voire 2%, ou mieux, 1%.

Les agents dispersants utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être de nature quelconque. Toutefois, en particulier lorsque le non solvant est l'eau, les agents dispersants sont avantageusement choisis parmi les éthers de cellulose et les alcools polyvinyliques. Dans le cadre de cette variante de l'invention, on entend désigner par « eau », un milieu aqueux ayant une teneur pondérale majoritaire

(donc contenant plus de 50% en poids, voire plus de 60% et de préférence, plus de 70% en poids) en eau. Il s'agit avantageusement d'eau pure ou d'eau contenant une quantité minoritaire (en poids) de solvant. Parmi les éthers de cellulose, les méthyl-celluloses substituées et en particulier, celles substituées par des groupements hydroxypropyl, donnent de bons résultats. Toutefois, de meilleurs résultats sont généralement obtenus avec les alcools polyvinyliques (POVAL). Dans ce cas, les agents dispersants (I) et (II) présentent des taux

d'hydrolyse (TH, mesuré en hydrolysant les groupes acétates par une base (NaOH) et en effectuant un dosage de la base qui n'a pas réagi au moyen d'un acide (HCl)) différents, l'agent dispersant (I) ayant un TH supérieur à celui de l'agent dispersant (II). De bons résultats ont été obtenus lorsque l'agent dispersant (I) présente un TH supérieur ou égal à 65%, voire à 67% ou même, à 70%, mais inférieur ou égal à 90%, voire à 85%, ou mieux à 80%. De bons résultats ont également été obtenus lorsque l'agent dispersant (II) présente un TH inférieur ou égal à 60%, voire à 55%. Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus lorsqu'à la fois les agents dispersants (I) et (II) présentent des TH contenus dans les fourchettes précitées.

10 Un autre paramètre important lors du choix des agents dispersants en général, et des POVAL en particulier, est leur viscosité en solution aqueuse. Ainsi, la viscosité d'une solution à 4% d'agent dispersant à 20°C (exprimée en mPa.s) est :

- 15 - pour l'agent dispersant I, avantageusement de 1 à 300, voire de 1.5 à 250, ou mieux : de 2 à 200  
- pour l'agent dispersant II, avantageusement de 1 à 20000, voire de 1.5 à 10000, ou mieux : de 2 à 5000.

20 Généralement, lorsque la précipitation est terminée, on est en présence d'une suspension de particules de polymère dans un milieu riche en non solvant. La proportion pondérale de particules solides dans cette suspension peut être supérieure ou égale à 10%, voire à 20% et même, à 30% sans qu'il n'y ait agglomération desdites particules, la présence des agents dispersants étant bénéfique de ce point de vue. Toutefois, cette proportion ne dépasse 25 avantageusement pas 80%, voire 65%, ou mieux : 50%.

Les particules de polymère contenues dans la suspension sont recueillies par tout moyen adéquat : thermique (évaporation du solvant, éventuellement par distillation azéotropique : voir ci-dessus), mécanique (filtration, centrifugation...) ou mixte (atomisation par exemple). Dans le cas des polymères sensibles à la 30 température (tel que le PVDC par exemple), on préférera les méthodes mécaniques. Les particules recueillies peuvent alors être rincées, séchées, traitées par tout moyen connu avant stockage, commercialisation et/ou mise en oeuvre.

La solution de polymère à laquelle s'applique la présente invention peut être 35 obtenue par tout moyen approprié. Toutefois, la dissolution du polymère dans le solvant s'effectue généralement sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique, voire au moins égale à 1.5 bars. Avantageusement, cette pression

n'excède pas 10 bars, de préférence 5 bars.

La température de dissolution est généralement d'au moins 75°C, voire 100°C ; elle n'excède généralement pas 125°C, voire 110°C.

5 Lors de cette dissolution, il peut s'avérer avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant et/ou du non solvant.

Après ou durant la dissolution du polymère, mais avant la précipitation, on peut ajouter à la solution, un ou plusieurs additifs. Par "additif" selon cette variante de l'invention, on entend désigner tout composé organique ou inorganique non présent dans les matières plastiques d'origine, ou présent dans une quantité inférieure à celle désirée. A titre d'additifs inorganiques, on peut citer les pigments inorganiques, le noir de carbone, les poudres métalliques, les nanoparticules de natures diverses ... A titre d'additifs organiques, on peut citer les pigments organiques, les stabilisants, les oligomères, plastifiants ...

10 15 Le procédé selon la présente invention peut être intégré à tout procédé impliquant la récupération d'un polymère à partir d'une solution. En particulier, il peut faire partie d'un procédé de recyclage d'articles à base de polymère(s).

Ainsi, la présente invention concerne également un procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un polymère, selon lequel

- 20 a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm  
b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère  
c) on récupère le polymère en solution en utilisant le procédé décrit ci-dessus.

25 Les articles dont il est question peuvent être des solides de toute forme (feuille, plaque, tube...), mono- ou multicouche ; ils peuvent inclure plusieurs polymères (dont alors généralement un seul sera dissous sélectivement, bien que l'article puisse également servir à la fabrication d'un alliage) et également, des matières non polymériques (renforts, fixations...) qui seront alors éliminées avant 30 traitement de la solution par le procédé décrit ci avant.

A noter que dans le cas des articles à base de plusieurs polymères, il peut s'avérer intéressant d'éliminer l'autre (ou un des autres) polymère(s) avant mise en solution du polymère que l'on désire récupérer. Ainsi par exemple, si le solvant choisi est susceptible de dissoudre plusieurs des polymères de l'article, il peut 35 s'avérer intéressant de d'abord éliminer le polymère gênant, par exemple au moyen d'un autre solvant, qui ne dissout pas le polymère à récupérer. A noter que

lorsqu'un des polymères est semi cristallin, sa solubilité peut être diminuée par recuit (c.à.d. un séjour à une température et pendant une durée adaptée pour obtenir une cristallisation maximale). Un exemple de tels polymères sont le PVC (polymère amorphe) et le PVDC (polymère semi cristallin). Ainsi par exemple, un 5 traitement de recuit (durant 1h à 70°C ou 2 jours à 40°C par exemple) sur un complexe PVC/PVDC permet de rendre ce dernier insoluble dans la MEK à 50°C et donc, de dissoudre sélectivement le PVC dans la MEK à 50°C (voire même à 75°C) et d'appliquer le procédé tel que décrit ci-dessus à la solution obtenue. A noter également que la composition du solvant peut être adaptée pour dissoudre 10 sélectivement certains polymères d'une structure.

Dans le procédé de recyclage décrit ci-dessus, les conditions de solubilisation (pression, température, agitation...) du polymère et de séparation éventuelle des éléments non polymériques ou à base d'un polymère gênant avant précipitation (par filtration, mise en solution préalable...), seront optimisées par 15 tout moyen connu de l'homme du métier. Un enseignement utile à cet effet figure dans les demandes EP 945481, WO 01/23463 et WO 01/70865 au nom de SOLVAY, et est incorporé par référence dans la présente demande.

Un avantage important d'un tel procédé de recyclage est qu'il peut fonctionner en boucle fermée (soit en continu, soit par batch, mais avec 20 recirculation quasi-totale de la phase liquide, à l'exception des pertes notamment par adsorption sur les particules de polymère obtenues), sans générer de rejets. En effet, le milieu liquide obtenu après précipitation et séparation des particules de polymère et qui est principalement constitué de non solvant (contenant généralement les agents dispersants) peut être recyclé éventuellement moyennant 25 un traitement adéquat. Ce traitement peut consister en une ou plusieurs distillations, flocculations (pour éliminer et/ou récupérer les agents dispersants, décantations, lavages...et en des combinaisons de ces traitements. De même, lorsque le solvant a été éliminé du milieu de précipitation par distillation azéotropique avec le non solvant, les vapeurs résultant de cette distillation 30 peuvent être condensées et constituer une phase liquide qui peut être traitée comme décrit ci avant. De préférence, ce traitement inclut au moins une décantation et dans ce cas, il est avantageux que ladite décantation se déroule au moins partiellement en présence d'un agent de séparation de phases. Ainsi, dans le cas où plusieurs décantations ont lieu (en parallèle ou en série), il est 35 avantageux qu'au moins l'une d'entre elles ait lieu en présence d'un agent dispersant.

- 10 -

Un tel procédé de recyclage a été appliqué avec succès à des articles comprenant du PVC.

**Exemples de référence R1, R2 et R3 (non conformes à l'invention) et exemples 4 à 9 (conformes à l'invention)**

5 On a préparé (en 1 heure, à 75°C, sous pression atmosphérique et avec un agitateur hélicoïdal tournant à 250 tours/min) une solution à 11% en poids de PVC plastifié avec du DOP (PVC de Kw 71 avec 25% en poids de DOP) dans de la MEK.

On a prélevé plusieurs fractions de cette solution qui ont été soumises à  
10 précipitation dans les conditions suivantes :

- 3500 g de solution ont été chauffés à 75°C
- l'agitation a alors été enclenchée et portée à 1000 tours/minutes et 2,6 kg de vapeur ont été introduits pendant 40 minutes de manière à évaporer le solvant et provoquer la précipitation du compound de PVC
- 15 - le solvant a été récupéré par condensation pour réutilisation
- le compound de PVC en suspension dans de l'eau a été filtré sur un filtre métallique de 125 µm et a ensuite été séché en étuve sous vide (0.2 bara) à 80°C pendant 5 heures.
- la poudre de compound de PVC précipité a alors été tamisée sur un tamis de  
20 1 mm.

Les agents dispersants testés sont le POVAL® L9 (agent dispersant I ; alcool polyvinyle de TH = 71%) et le POVAL® LM10HD (agent dispersant II ; alcool polyvinyle de TH = 40%). Ceux-ci ont été utilisés de diverses manières (concentration et moment d'introduction) détaillées dans le tableau ci-dessous.

25 Le résultat de ces essais figure également dans ce tableau qui reprend la concentration finale en PVC de la suspension (en % poids par rapport au poids total de la suspension), la nature, quantité et le mode d'introduction des agents dispersants, le PSA (en g/cm<sup>3</sup>) et le diamètre moyen (en µm) des particules  
30 obtenues, ainsi que le rapport de ces 2 paramètres, qui constitue un indice de la qualité des particules de polymère obtenues.

- 11 -

Exemple n°	[PVC] suspension (% poids)	POVAL ® L9 direct (% poids)	POVAL ® direct (% poids)	POVAL ®@LM10HD différé (% poids)	POVAL ®@LM10HD (g/cm³)	PSA	Diamètre moyen (d) (μm)	PSA/d
R1	11	0.3	-	-	580	390	1.48	
R2	11	-	0.3	-	450	310	1.45	
R3	18	0.3	-	-	620	510	1.22	
4	11	0.3	0.1	-	460	275	1.67	
5	11	0.3	0.3	-	410	250	1.64	
6	11	0.3	-	0.3	520	285	1.82	
7	11	0.3	0.05	0.25	505	260	1.94	
8	11	0.3	0.02	0.28	480	270	1.78	
9	18	0.3	0.05	-	630	320	1.97	

Direct = introduction lors de la mise en solution

Différé = introduction après l'inversion de phases

- 12 -

### RE VENDICATIONS

1 - Procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un fluide non solvant, caractérisé en ce que la précipitation a lieu dans un milieu de précipitation comprenant deux agents

5 dispersants dont un (agent dispersant (I)) a une affinité plus grande pour le non solvant et l'autre (agent dispersant (II)), une affinité plus grande pour le solvant.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est le PVC.

3 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, selon  
10 lequel :

– le non solvant est introduit progressivement dans le milieu de précipitation et au cours de cette introduction, on assiste d'abord à une séparation de phases (en une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et en une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant) ; et ensuite, à  
15 une inversion de phases (la phase continue devenant alors la phase riche en non solvant et la phase dispersée, celle riche en solvant contenant le polymère dissous)

– le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité ( $Q'$ ) non nulle mais inférieure à  
20 la quantité ( $Q$ ) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de vapeur.

4 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent dispersant (I) est principalement ajouté au milieu de précipitation avant l'inversion de phases.

5 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent dispersant (II) est principalement ajouté au milieu de précipitation après l'inversion de phases.

30 6 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la totalité de l'agent dispersant (I) et une fraction pondérale minoritaire (inférieure à

- 13 -

50%) de l'agent dispersant (II) sont introduits dans le milieu de précipitation avant ajout du non solvant, et en ce que le reste de l'agent dispersant (II) est introduit dans le milieu de précipitation après inversion de phases.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisé en ce que le non solvant est l'eau et en ce que les agents dispersants sont choisis parmi les éthers de cellulose et les alcools polyvinyliques.

8 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les agents dispersants sont des alcools polyvinyliques à taux d'hydrolyse différents, l'agent dispersant (I) ayant un taux d'hydrolyse (TH) supérieur à celui de l'agent dispersant (II).  
10

9 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent dispersant (I) a un TH de 65 à 90% et en ce que l'agent dispersant (II) a un TH inférieur ou égal à 60%.

10 - Procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un  
15 polymère, selon lequel

- a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm
- b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère
- c) on récupère le polymère en solution en utilisant un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.  
20

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J11/08 C08J3/16  
 //C08L27:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 September 2001 (2001-09-27) cited in the application claims 1,2,5	1-10
A	FR 2 337 164 A (SOLVAY) 29 July 1977 (1977-07-29) claims 1,3	1-10
A	EP 0 644 230 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 22 March 1995 (1995-03-22) claims 1,9	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

## Information on patent family members

PCT/EP2004/051480

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0170865	A	27-09-2001	FR AU BR CA CN WO EP HU JP PL US	2806731 A1 6209901 A 0109449 A 2403811 A1 1430640 T 0170865 A1 1268628 A1 0300538 A2 2003528191 T 358254 A1 2003119925 A1		28-09-2001 03-10-2001 24-06-2003 27-09-2001 16-07-2003 27-09-2001 02-01-2003 29-09-2003 24-09-2003 09-08-2004 26-06-2003
FR 2337164	A	29-07-1977	FR	2337164 A1		29-07-1977
EP 0644230	A	22-03-1995	AT DE EP	168709 T 59308809 D1 0644230 A1		15-08-1998 27-08-1998 22-03-1995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 C08J11/08 C08J3/16  
 //C08L27:06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 septembre 2001 (2001-09-27) cité dans la demande revendications 1,2,5	1-10
A	FR 2 337 164 A (SOLVAY) 29 juillet 1977 (1977-07-29) revendications 1,3	1-10
A	EP 0 644 230 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 22 mars 1995 (1995-03-22) revendications 1,9	1-10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0170865	A	27-09-2001	FR	2806731 A1	28-09-2001
			AU	6209901 A	03-10-2001
			BR	0109449 A	24-06-2003
			CA	2403811 A1	27-09-2001
			CN	1430640 T	16-07-2003
			WO	0170865 A1	27-09-2001
			EP	1268628 A1	02-01-2003
			HU	0300538 A2	29-09-2003
			JP	2003528191 T	24-09-2003
			PL	358254 A1	09-08-2004
			US	2003119925 A1	26-06-2003
FR 2337164	A	29-07-1977	FR	2337164 A1	29-07-1977
EP 0644230	A	22-03-1995	AT	168709 T	15-08-1998
			DE	59308809 D1	27-08-1998
			EP	0644230 A1	22-03-1995